

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
 国際事務局



(43) 国際公開日
 2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
 WO 2004/047122 A1

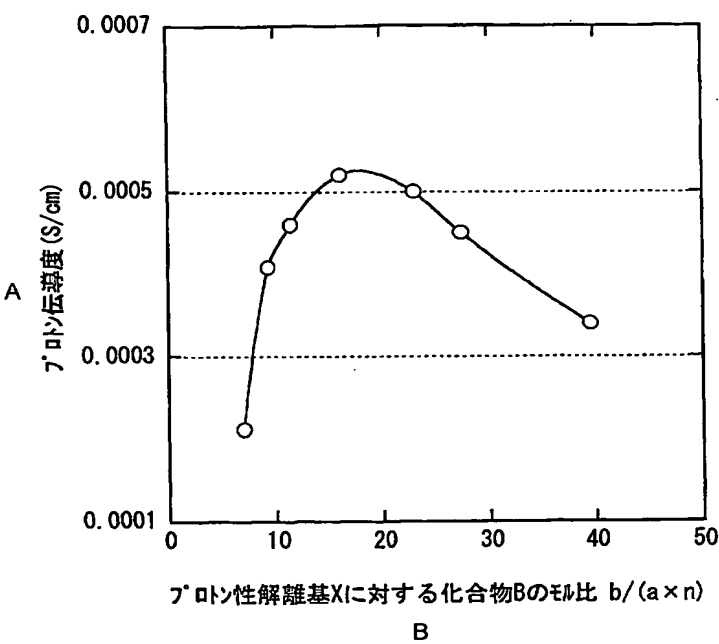
(51) 国際特許分類⁷: H01B 1/06, 13/00, C08J 5/20
 // C08L 101:00, H01G 9/035, 9/028
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014574
 (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 17 日 (17.11.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願 2002-334245
 2002 年 11 月 18 日 (18.11.2002) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原 富太郎 (HARA, Tomitaro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 高木 良介 (TAKAGI, Ryosuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
 (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 Tokyo (JP).
 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

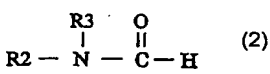
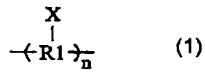
(54) Title: PROTON CONDUCTOR, SINGLE ION CONDUCTOR, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THEM, AND ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

(54) 発明の名称: プロトン伝導体、シングルイオン伝導体、およびそれらの製造方法、並びに電気化学キャパシタ



A...PROTON CONDUCTIVITY (S/cm)
 B...MOLAR RATIO OF COMPOUND (B) TO GROUP (X): $b/(a \times n)$

(57) Abstract: Provided are a proton or single ion conductor which has high conductivity and a wide operating temperature range; a process for the production thereof; and electrochemical capacitors made by using the conductor. The conductor comprises both a compound having a structural moiety represented by the general formula (1) and a compound having a structure represented by the general formula (2): (1) (2) [wherein X is a group causing protonic dissociation; R1 is a carbon-containing constituent; R2 and R3 are each a carbon-containing constituent or hydrogen; and $n \geq 1$]. In the conductor, protons can be dissociated from the compound having a structural moiety represented by the general formula (1) and transferred by the action of the =NCOH group of the compound having a structure represented by the general formula (2), so that the conductor can dispense with wetting and exhibits high proton conductivity over a wide temperature range.



[続葉有]



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

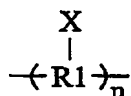
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

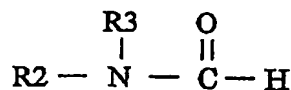
(57) 要約:

高い伝導度および広い作動温度領域を有するプロトン伝導体またはシングルイオン伝導体、およびそれらの製造方法、並びにそれを用いた電気化学キャパシタを提供する。化学式1の構造部を有する化合物と、化学式2の構造部を有する化合物とを含む。Xはプロトン性解離基、R1は炭素を含む構成成分、R2, R3は炭素を含む構成成分または水素、 $n \geq 1$ である。化学式2の構造部を有する化合物の=NCOH基の作用により化学式1の構造部を有する化合物からプロトンを解離させ、移動させることができる。よって、保水が不要であり、広い温度範囲で高いプロトン伝導性を得ることができる。

(化学式1)



(化学式2)



明細書

プロトン伝導体、シングリオン伝導体、およびそれらの製造方法、並びに電気化学キャパシタ

技術分野

本発明は、二次電池，燃料電池，水素センサーまたは生体内電極などのカチオンまたはプロトンの移動を伴うデバイスに用いられるプロトン伝導体またはシングリオン伝導体、およびそれらの製造方法、並びにそれを用いた電気化学キャパシタに関する。

背景技術

イオン伝導機構を有する固体電解質の1種に、対イオン種を高分子化合物中に固定し、カチオンあるいはアニオンの片方のイオン種のみを移動させるシングリオン伝導型高分子膜がある。このシングリオン伝導型高分子膜としては、例えば、1969年に E.I. Du Pont 社によって開発された N a f i o n (登録商標)が知られている。機構など実際の研究は1980年代に入って活発化し、カルボン酸基(カルボキシ基)あるいはスルホン酸基(スルホ基)を側鎖に結合したポリエチレングリコール誘導体など、いくつかのイオン伝導体の合成とその機構の検討が行われてきた。その後も、環境問題のクローズアップによって燃料電池に関する技術が再び注目されるようになるに従い、固体電解質型燃料電池用の電解質膜としての研究が活発化し、近年特に多くの研究がなされている。

このような経緯の下、現在もシングリオン伝導体、特にプロトン伝導体の検討が盛んに進められている。プロトン伝導体の応用は広く、固体電解質型燃料電池用の電解質膜だけでなく、水素センサー用隔膜、生体模倣型水素移動膜、エレクトロミックディスプレイ用材料、化学リアクター用プロトン伝導膜あるいはプロトン移動型二次電池用電解質膜などの様々な分野で応用が期待され、基礎研究を含め多くの検討がなされている。

ところが、シングリオン伝導体にはイオン伝導度が低いという問題点があっ

た。ポリエチレングリコール系イオン伝導性高分子などは、イオン伝導度が高分子のセグメント運動の温度依存性に大きく影響を受けてしまい、液系のイオン伝導度を凌駕するには至っていない。また、プロトン伝導体に関して言えば、膜中に存在する水分（プロトンキャリアー）の影響を大きく受けるので、水の沸点である100℃を越えた領域ではプロトンキャリアーの数が減少してプロトン伝導度が著しく減少し、実質的に使用できる温度範囲が100℃以下に限定されてしまうという問題点もあった。

そこで、例えば、プロトン伝導性化合物中に酸素官能基を有する無機物を導入することにより、より高い材料強度で、かつ高いプロトン伝導度を発現できるようにした電解質膜が提案されている（例えば、特開2001-155744号公報参照。）。また、スルホン酸基を多数有する高分子化合物とガラス転移温度の低いカチオン輸送型高分子化合物とを混合することにより、高イオン伝導度を得ることができると共に、広い温度範囲で使用できるようにした複合膜も提案されている（例えば、特許第2962360号明細書参照。）。

しかしながら、特開2001-155744号公報に記載されたプロトン伝導体では、膜強度を改善することはできるものの、プロトン伝導度が水分に依存することは変わりなく、使用の際には水分管理が必要となり、従来の問題点を完全に解決することはできない。また、特許第2962360号明細書に記載されたプロトン伝導体では、イオンキャリアーとして高分子化合物を用いているので、水分が存在しない状態でもプロトン伝導が発現するが、プロトン伝導が高分子のセグメント運動に支配されるために無水状態での伝導度が低く、実用化のためには更なる工夫が必要であるという問題があった。

なお、非水系溶媒中でのカチオン輸送機能については、N, N-ジメチルホルムアミドとりん酸とを用いた非水系プロトン伝導体の報告がある（例えば、ダブリュ．ビーチョレク（W. Wiczorek）外、“エレクトロケミカ アクタ（*Electrochimica Acta*）”、（イギリス）、エルゼヴィアサイエンス（Elsevier Science Ltd.）、2001年、46巻、p. 1427-1438参照。）。しかし、この伝導体はりん酸アニオンを含むのでシングリオン伝導体ではなく、電気センサーや電池などへ使用することを考えた場合、アニオン種の化学的安定性や分

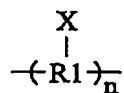
極反応を考慮する必要があるという問題がある。更に、この伝導体は液体 2 成分系であり、ゲル化剤などを投入しないと成型体として用いることができず、各種アプリケーションへの展開を考えた場合、使用用途に限られるという問題もある。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、膜などへの成形が容易で、かつ高い伝導度と広い作動温度領域を有し、特にプロトン伝導性化合物においては水分の存在しない状態で高いプロトン伝導度を得ることができるプロトン伝導体、シングリオン伝導体、およびそれらの製造方法、並びにそれを用いた電気化学キャパシタを提供することにある。

発明の開示

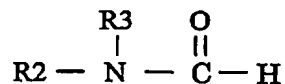
本発明によるプロトン伝導体は、化学式 1 で表される構造部を有する化合物と、化学式 2 で表される構造を有する化合物とを含むものである。

(化学式 1)



(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

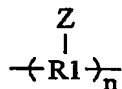
(化学式 2)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

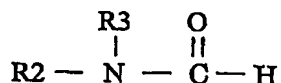
本発明によるシングリオン伝導体は、化学式 3 で表される構造部を有する化合物と、化学式 4 で表される構造を有する化合物とを含むものである。

(化学式 3)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

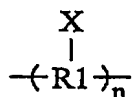
(化学式 4)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

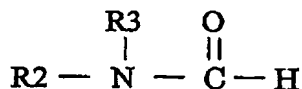
本発明による第 1 のプロトン伝導体の製造方法は、化学式 5 で表される構造部を有する化合物を、化学式 6 で表される構造を有する化合物に対して、または化学式 6 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むものである。

(化学式 5)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

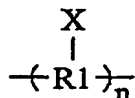
(化学式 6)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

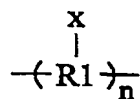
本発明による第 2 のプロトン伝導体の製造方法は、化学式 7 または化学式 8 で表される構造部を有する化合物と、化学式 9 で表される構造を有する化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むものである。

(化学式 7)



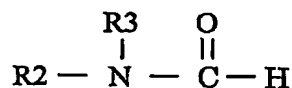
(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 8)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、x はイオン交換によりプロトン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

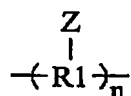
(化学式 9)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

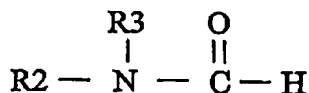
本発明による第 1 のシングルイオン伝導体の製造方法は、化学式 10 で表される構造部を有する化合物を、化学式 11 で表される構造を有する化合物に対して、または化学式 11 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むものである。

(化学式 10)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

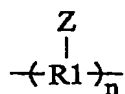
(化学式 11)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

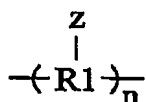
本発明による第 2 のシングルイオン伝導体の製造方法は、化学式 12 または化学式 13 で表される構造部を有する化合物と、化学式 14 で表される構造を有する化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むものである。

(化学式 12)



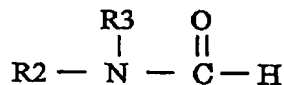
(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 1 3)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、z はイオン交換によりカチオン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

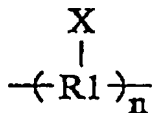
(化学式 1 4)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

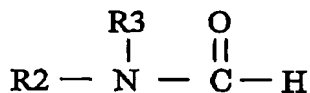
本発明による電気化学キャパシタは、電解質を介して対向配置された一对の電極の間に静電容量を有するものであって、電解質は、化学式 1 5 で表される構造部を有する化合物と、化学式 1 6 で表される構造を有する化合物とを含むことを特徴とするものである。

(化学式 1 5)



(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 1 6)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表

す。)

本発明によるプロトン伝導体およびシングリオン伝導体では、化学式 2 あるいは化学式 4 で表される構造を有する化合物の $=NCOH$ 基が、化学式 1 あるいは化学式 3 で表される構造部を有する化合物に存在するプロトンまたはシングリオンに対して相互作用することにより、化合物からプロトンまたはシングリオンが解離し、プロトン伝導性またはシングリオン伝導性が得られる。

本発明による第 1 あるいは第 2 のプロトン伝導体の製造方法では、化学式 1 で表される構造部を有する化合物が、化学式 2 で表される構造を有する化合物あるいは化学式 2 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸されることにより、または、化学式 1 で表される構造部を有する化合物と、化学式 2 で表される構造を有する化合物とが溶媒中において混合されることにより、本発明のプロトン伝導体を得られる。

本発明による第 1 あるいは第 2 のシングリオン伝導体の製造方法では、化学式 3 で表される構造部を有する化合物が、化学式 4 で表される構造を有する化合物あるいは化学式 4 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸されることにより、または、化学式 3 で表される構造部を有する化合物と、化学式 4 で表される構造を有する化合物とが溶媒中において混合されることにより、本発明のシングリオン伝導体を得られる。

本発明による電気化学キャパシタでは、電解質に本発明のプロトン伝導体を用いているので、水分の存在しない状態で高いプロトン伝導度を得ることができ、幅広い電圧および温度領域での利用が可能となる。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係るプロトン伝導体におけるプロトン性解離基 X に対する第 2 化合物 B のモル比とプロトン伝導度との関係を表す特性図である。

第 2 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係るプロトン伝導体の製造方法を表す流れ図である。

第 3 図は、本発明の第 1 の実施の形態に係るプロトン伝導体の他の製造方法を

表す流れ図である。

第4図は、本発明の第1の実施の形態に係るプロトン伝導体を用いた電気化学キャパシタの構成を表す断面図である。

第5図は、本発明の実施例1-1～1-4に係るプロトン伝導体における温度とプロトン伝導度との関係を表す特性図である。

第6図は、本発明の実施例2-1, 2-2に係るシングルイオン伝導体における温度とイオン伝導度との関係を表す特性図である。

第7図は、本発明の実施例3-1に係る電気化学キャパシタにおける充放電曲線を表す特性図である。

第8図は、本発明の実施例3-1に係る電気化学キャパシタにおける充放電曲線を表す特性図である。

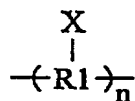
発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[第1の実施の形態]

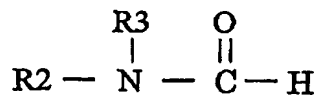
本発明の第1の実施の形態に係るプロトン伝導体は、化学式17で表される構造部を有する化合物Aと、化学式18で表される構造を有する化合物Bとを含む混合複合体である。

(化学式17)



(式中、R1は炭素を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nは $n \geq 1$ である。)

(化学式18)



(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

化合物Aの構成成分R1は、例えば炭素を主骨格とし、窒素(N)、フッ素

(F)、硫黄 (S)、酸素 (O) あるいは水素などを含んでいてもよい。このうち窒素、フッ素、硫黄および酸素は炭素に結合している水素が置換された形で含まれていてもよく、主骨格の炭素が置換された形で含まれていてもよい。構成成分 R 1 の具体的な構造としては、例えば C—C 結合を主骨格とし、C=C 結合、C—N 結合、C≡N 結合、C—F 結合、C—S 結合、C—O 結合、C=O 結合、C—H 結合、N=N 結合、N—S 結合、N—O 結合、N—H 結合、S—S 結合、S—O 結合、S=O 結合、S—H 結合、O—O 結合あるいは O—H 結合などを有していてもよい。

プロトン性解離基 X としては、例えば、—SO₃H 基 (スルホン酸基)、—COOH 基 (カルボン酸基) あるいは —OH 基 (水酸基) が挙げられる。プロトン性解離基 X は必ずしも 1 種類である必要はなく、2 種以上を含んでいてもよい。

このような構造を有する代表的な化合物 A としては、スルホン酸系フッ素樹脂あるいはカルボン酸系フッ素樹脂などが挙げられる。具体的な商品名で挙げれば、Du Pont 社の N a f i o n (登録商標)、旭化学工業株式会社の A c i p l e x (登録商標) あるいは旭硝子株式会社の f l e m i o n (登録商標) などがある。

化合物 B は、化学式 18 に示したように =NCOH 基を有していればよく、1 級アミンでも 2 級アミンでも 3 級アミンでもよい。

化合物 B の構成成分 R 2, R 3 は、炭素を含む成分よりなる場合、例えば炭素を主骨格とし、水素あるいはハロゲンなどを含んでいてもよい。このうちハロゲンは炭素に結合している水素が置換された形で含まれ、その置換割合に特に制限はない。具体的な構造としては、例えば C—C 結合を主骨格とし、C=C 結合、C—H 結合、C—F 結合、C—Cl 結合、C—Br 結合あるいは C—I 結合などを有していてもよい。なお、構成成分 R 2 と構成成分 R 3 とは、互いに同一でもよく、異なってもよい。

このような化合物 B としては、N, N—ジメチルホルムアミド、N, N—ジエチルホルムアミド、N, N—ジブチルホルムアミド、ジイソプロピルホルムアミド、N—メチルホルムアミド、N—エチルホルムアミド、N—シクロヘキシルホルムアミド、N—ベンジルホルムアミド、あるいはホルムアミドなどが挙げられる。中でも、N, N—ジメチルホルムアミドあるいは N—メチルホルムアミドは、

良好な特性を得ることができるので好ましい。なお、化合物Bは1種類でもよいが、2種以上を混合して含んでいてもよい。2種以上を含む場合には、互いに親和性が良好なものをを用いることが好ましく、その混合比率は任意である。

このプロトン伝導体では、化合物Bの =NCOH 基が化合物Aに存在するプロトンに対して相互作用することにより、化合物Aからプロトンが解離し、プロトン伝導性が発現するものと考えられる。よって、化合物Aに存在するプロトン性解離基Xと、化合物Bとの数量比が、プロトン伝導度に大きく影響を与える要因となる。

例えば、化合物Aと化合物Bとのモル比を化合物A：化合物B $=a:b$ とすると、プロトン性解離基Xのモル数 $(=a \times n)$ に対する化合物Bのモル数bの比は、 $10 \leq b / (a \times n) \leq 30$ の範囲内であることが好ましく、 $15 \leq b / (a \times n) \leq 25$ の範囲内であればより好ましい。化合物Bの比率が小さすぎると、プロトンの移動が円滑に進まず、プロトン伝導度が低下してしまい、比率が大きすぎると、相対的に化合物Aのプロトン量が減少し、キャリア数不足によりプロトン伝導度が低下してしまうからである。

第1図は、化合物AであるNafion 117（登録商標）と化合物BであるN,N-ジメチルホルムアミドとを混合したプロトン伝導体における $b / (a \times n)$ とプロトン伝導度との関係を表したものである。このように、プロトン伝導度は、プロトン性解離基Xに対する化合物Bのモル比 $b / (a \times n)$ が大きくなるに従って大きくなり、 $b / (a \times n)$ が20付近において極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られる。

このプロトン伝導体は、化合物Bが単独で液状もしくは溶媒に溶解して液状の形態をとる場合には、例えば、次のようにして製造することができる。

第2図は本実施の形態に係るプロトン伝導体の製造方法を表すものである。まず、化合物Aのプロトン性解離基Xを酸処理などにより整える（ステップS101）。酸処理としては、例えば、5%の過酸化水素水または0.5mol/lの硫酸水溶液に浸漬し、加温しながら攪拌する方法が一般的である。酸処理をしたのちは、酸処理による残渣が残らないように純水で十分に洗浄する。

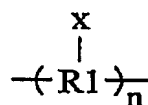
次いで、化合物Aを化合物Bあるいは化合物Bを溶媒に溶解させた溶液に浸漬

し、化合物Aを化合物Bに対して含浸させる（ステップS102）。化合物Aのプロトン性解離基Xと化合物Bの=NCOH基とが相互作用を及ぼすので、化合物Bは化合物A中に均一に導入される。その際、必要であれば、減圧処理または加熱処理などを行ってもよい。これにより、本実施の形態に係るプロトン伝導体を得られる。

また、化合物Bが固体もしくは溶媒に対して希薄な状態でしか溶解できない場合には、例えば、次のようにして製造することができる。

第3図は、本実施の形態に係るプロトン伝導体の他の製造方法を表すものである。まず、例えば化合物Aと化合物Bとを溶媒中において混合し、同一の溶媒に分散させる。また、化合物Aに代えて、化合物Aの前駆体であり、イオン交換により化合物Aとなり得る化合物A'を用いてもよい（ステップS201）。化合物A'は化学式19表される構造部を有するものである。

（化学式19）



（式中、R1は炭素を含む構成成分、xはイオン交換によりプロトン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、nは $n \geq 1$ である。）

次いで、溶媒を蒸発乾固させる（ステップS202）。続いて、例えば水素雰囲気中で直流電流を印加することによりイオン交換を行い、プロトン性解離基Xを整え、化合物A'を化合物Aとする（ステップS203）。なお、このイオン交換処理は、化合物A'を用いた場合に限らず、化合物Aを用いた場合にも行うようにしてもよい。これにより、本実施の形態に係るプロトン伝導体を得られる。この製造方法によっても、分散溶媒と化合物Aおよび化合物Bとの親和性、または分散溶媒と化合物A'および化合物Bとの親和性を調節することにより、化合物Aのプロトン性解離基Xまたは化合物A'のプロトン性解離基となり得る基xと化合物Bの=NCOH基との相互作用により、均一な複合体を得られる。なお、この製造方法は、化合物Bが単独で液状もしくは溶媒に溶解して液状の形態をとる場合についても適用することができる。

このプロトン伝導体は次のように作用する。

このプロトン伝導体では、電場が印加されると、化合物Bに含まれる＝N C O H基が化合物Aに含まれるプロトンに対して相互作用を及ぼし、化合物Aからプロトンが解離し、移動する。よって、プロトンキャリアとしての水が存在しなくても高い伝導性が得られ、広い温度範囲で優れた特性が得られる。

このように本実施の形態に係るプロトン伝導体よれば、化学式17で表される構造部を有する化合物Aと、化学式18で表される構造を有する化合物Bとを含むようにしたので、化合物Bの＝N C O H基の作用により化合物Aからプロトンを解離させ、移動させることができる。よって、保水が不要となり、広い温度範囲で高いプロトン伝導性を得ることができると共に、プロトンのみを移動させることができる。また、膜などへの成形も容易にすることができる。

特に、プロトン性解離基Xに対する化合物Bのモル比 $b/(a \times n)$ を、 $10 \leq b/(a \times n) \leq 30$ の範囲内、更には $15 \leq b/(a \times n) \leq 25$ の範囲内とするようにすれば、プロトン伝導度をより向上させることができる。

また、本実施の形態に係るプロトン伝導体の製造方法によれば、化合物Aを化合物Bあるいは化合物Bを溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させるようにしたので、または、化合物Aまたは化合物A'と化合物Bとを溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させるようにしたので、本実施の形態に係るプロトン伝導体を簡便かつ均一に製造することができる。

本実施の形態に係るプロトン伝導体は、例えば、次のような電気化学キャパシタに好ましく用いられる。

第4図は、本発明の一実施の形態に係る電気化学キャパシタの構成を表すものである。この電気化学キャパシタは、本実施の形態に係るプロトン伝導体よりなる電解質11を介して一对の電極12, 13が対向配置された電気化学素子10を有している。電気化学素子10は、電極12と電極13との間に、数式1で表される静電容量Cと、熱力学的関係から発生する容量と等価な数式2に示した導関数で表される疑似容量Kとを有している。

(数式1)

$$Q = (1/2) C V^2$$

(式中、 Q は電荷量、 C は静電容量、 V は印加電圧である。)

(数式2)

$$K = d(\Delta q) / d(\Delta V)$$

(式中、 K は疑似容量、 Δq は電荷の大きさ、 ΔV は電位変化の大きさである。)

数式2に示した疑似容量 K は、通電電氣量に比例する任意のパラメータ y が数式3によって電位と関係づけられるときに発現するものである。

(数式3)

$$y / (1 - y) = K \exp(VF / RT)$$

(式中、 K は疑似容量、 V は電極電位、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度である。)

電極12は、例えば集電体12Aの上に電極層12Bが設けられた構造を有している。電極13も同様に、例えば集電体13Aの上に電極層13Bが設けられた構造を有している。集電体12A、13Aは、導電性材料を含んでおり、 $1 \times 10^2 \text{ S/cm}$ 以上の電子伝導性を有することが好ましい。集電体12A、13Aを構成する導電性材料としては、例えば、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、白金(Pt)あるいはマンガン(Mn)などの金属材料、またはカーボンあるいはポリアセチレンなどの有機材料が挙げられる。集電体12A、13Aは、単一の材料により構成されてもよいが、複数の材料により構成されていてもよく、電子伝導性が上述した範囲内となればその組成はどのようなものであってもよい。導電性材料を混合したものとしては、例えば導電ゴム材料が挙げられる。

電極層12B、13Bは、電極12と電極13との間に静電容量 Q と、上述した疑似容量 K とを持ち得る電極材料を含んでいる。このような電極材料としては、例えば、酸化ルテニウム(RuO_2)、酸化インジウム(IrO_2)あるいは酸化コバルト(Co_3O_4)などの酸化物、またはポリアニリン、ポリインドールあるいはポリキノンなどの高分子材料が挙げられる。電極材料は1種類を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。電極層12B、13Bは、電極材料に加えて、必要に応じて、導電剤あるいは結着剤などを含んでいてもよい。

また、電気化学素子 10 は、図示しないが、電極 12, 13 の間にセパレータを備え、電解質 11 をセパレータに含浸させるようにしてもよい。セパレータは、電子絶縁性が高く、かつイオン透過性に優れ、電気化学的に安定なものであればどのようなものでもよい。セパレータとしては、例えば、ガラス繊維配合紙や、または多孔性ポリプロピレン薄膜などの多孔性プラスチック薄膜よりなるものが挙げられる。

電気化学素子 10 は、例えば外装部材 20 の内部に収納されている。外装部材は、集電体 12A に接触するように設けられた導電部材 21 と、集電体 13A に接触するように設けられた導電部材 22 とを有しており、導電部材 21, 22 の間に絶縁部材 23 が配設されている。

この電気化学キャパシタは、例えば、電極 12, 13 を形成したのち、上述したようにして作製したプロトン伝導体を電解質 11 とし、電解質 11 を介して電極 12, 13 を積層し、外装部材 20 の内部に封入することにより製造することができる。

また、電極 12, 13 の上に電解質 11 を作製し、それを積層するようにしてもよく、また、電解質 11 を図示しないセパレータに含浸させて、電極 12, 13 と積層するようにしてもよい。

この電気化学キャパシタでは、電極 12, 13 の間に電圧が印加されると、その間に静電容量 C と、上述した疑似容量 K が蓄積される。本実施の形態では、電解質 11 に上述したプロトン伝導体を用いているので、水が存在しなくても動作する。よって、高い温度領域または高電圧でも動作させることが可能となる。

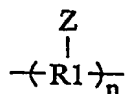
このように本実施の形態に係る電気化学キャパシタによれば、電解質 11 に本実施の形態に係るプロトン伝導体を用いるようにしたので、高温領域でも使用することができると共に、製造時においても例えば外装部材 20 への封入時に高温処理を行うことができ、製造を容易とすることができる。また、高電圧を印加することも可能となり、エネルギー密度を向上させることができる。

[第 2 の実施の形態]

本発明の第 2 の実施の形態に係るシングルイオン伝導体は、化学式 20 で表される構造部を有する化合物 C と、上述した化合物 B とを含む混合複合体である。

化合物Cは、プロトン性解離基Xに代えてカチオン性解離基Zを有することを除き、第1の実施の形態における化合物Aと同一の構成を有している。

(化学式20)



(式中、R1は炭素を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、nは $n \geq 1$ である。)

カチオン性解離基Zとしては、例えば、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基あるいは $-\text{OM}$ 基などが挙げられる。但し、Mはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)またはルビジウム(Rb)のいずれかを表す。カチオン性解離基Zは必ずしも1種類である必要はなく、2種以上を含んでいてもよい。

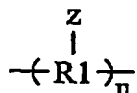
化合物Bは、第1の実施の形態と同一である。本実施の形態では、化合物Bの $=\text{NCOH}$ 基が化合物Cに存在するカチオンに対して相互作用することにより、カチオンが解離し、イオン伝導性が発現するものと考えられる。よって、化合物Cに存在するカチオン性解離基Zと、化合物Bとの数量比も、第1の実施の形態と同様の関係を有することが好ましい。例えば、化合物Cと化合物Bとのモル比を化合物C：化合物B $=c:b$ とすると、カチオン性解離基Zのモル数($=c \times n$)に対する化合物Bのモル数bの比は、 $10 \leq b / (c \times n) \leq 30$ の範囲内であることが好ましく、 $15 \leq b / (c \times n) \leq 25$ の範囲内であればより好ましい。

このシングルイオン伝導体は、第1の実施の形態と同様にして製造することができる(第2図および第3図参照)。但し、第2図に示した方法による場合には、酸処理(ステップS101参照)を行ったのち、例えば、水酸化リチウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液などの目的のカチオンを含む水酸化物水溶液に浸漬してカチオン交換処理を行い、カチオン性解離基Zを整える。次いで、一旦乾燥処理を行い、カチオン交換の際に使用した溶媒を除去する。そののち、化合物Cを化合物Bに対して含浸させる(ステップS102参照)。

また、第3図に示した方法による場合には、化合物Cまたは化合物Cの前駆体

である化学式 21 で表される構造部を有する化合物 C' と、化合物 B とを溶媒中において混合する（ステップ S 201 参照）。イオン交換（ステップ S 203 参照）は、例えばリチウム金属などを対極とした直流電流印加により行い、目的とするカチオン性解離基 Z に整える。

（化学式 21）



（式中、R1 は炭素を含む構成成分、z はイオン交換によりカチオン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。）

このように本実施の形態に係るシングルイオン伝導体よれば、化学式 20 で表される構造部を有する化合物 C と、化学式 18 で表される構造部を有する化合物 B とを含むようにしたので、化合物 B の $=\text{NCOH}$ 基の作用により化合物 C からカチオンを解離させ、移動させることができる。よって、カチオンのみを移動させることができると共に、広い温度範囲で高いイオン伝導性を得ることができる。また、膜などへの成形も容易にすることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

（実施例 1-1）

まず、化合物 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量（酸当量）が 1200 g/mol であるパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を用意し、10%の過酸化水素水および 0.5 mol/l の硫酸水溶液を用いて酸処理を行い、プロトン性解離基 X をスルホン酸基とした。次いで、このパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を 120°C 、 1333 Pa で 24 時間乾燥させたのち、化合物 B である N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）に室温で 100 時間浸漬し、含浸させた。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。なお、化合物 B の導入量は、化合物 B への含浸処理前後の膜質量を測定し、数式 4 に示した式により算出した。

（数式 4）

$$\text{化合物 B の導入量} = (\text{含浸後の質量} - \text{含浸前の質量}) / (\text{含浸後の質量})$$

得られたプロトン伝導体を面積が 2 cm^2 となるように切断し、交流インピーダンス測定により、 70°C から -20°C におけるプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および第 5 図に示す。表 1 および第 5 図に示したように、 70°C 、 30°C および -20°C におけるプロトン伝導度はそれぞれ $9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ および $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と非常に高かった。

(実施例 1-2)

まず、化合物 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量（酸当量）が 1200 g/mol であるパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例 1-1 と同様にして酸処理をし、プロトン性解離基 X をカルボン酸基とした。次いで、このパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を実施例 1-1 と同様の条件で乾燥させた。続いて、化合物 B として、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）と N-メチルホルムアミド（MF）とを $1:1$ の体積比で混合したものを用意し、この混合物にパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を室温で 100 時間浸漬し、含浸させた。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。実施例 1-2 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および第 5 図に示す。

表 1 および第 5 図に示したように、 70°C 、 30°C および -20°C におけるプロトン伝導度はそれぞれ $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ および $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と実施例 1-1 と同様に非常に高かった。

(実施例 1-3)

まず、メタノールとエタノールとプロパノールとを混合した溶媒に、化合物 A' として、イオン交換によりプロトン性解離基となり得る基 x の 1 mol 当たりの分子量が 1200 g/mol であるパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換樹脂を 5 質量%の濃度で溶解し、混合溶液を作製した。次いで、この混合溶液 100 g に、化合物 B である N-ベンジルホルムアミド（BF） 6 g を添加・混合したのち、 60°C 、 13332 Pa で 48 時間乾燥させ、化合物 A' と化合物 B とを含む白色半透明膜を得た。続いて、得られた膜をカーボンシートで挟み

込み、水素雰囲気中で $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の直流電流を 12 時間印加することにより水素置換を行い、プロトン性解離基 X をスルホン酸基とした。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。実施例 1-3 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および第 5 図に示す。

表 1 および第 5 図に示したように、 70°C 、 30°C および -20°C におけるプロトン伝導度はそれぞれ $4.0 \times 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$ 、 $1.7 \times 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$ および $4.0 \times 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$ と実施例 1-1 と同様に非常に高かった。

(実施例 1-4)

まず、化合物 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量（酸当量）が $1200 \text{ g} / \text{mol}$ であるパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例 1-1 と同様にして酸処理をし、プロトン性解離基 X をカルボン酸基とした。次いで、このパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を実施例 1-1 と同様の条件で乾燥させたのち、化合物 B として N-メチルホルムアミド（MF）を沸点還流させた中に 100 時間浸漬し、含浸させた。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。実施例 1-4 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および第 5 図に示す。

表 1 および第 5 図に示したように、 70°C 、 30°C および -20°C におけるプロトン伝導度はそれぞれ $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$ 、 $4.0 \times 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$ および $4.0 \times 10^{-6} \text{ S} / \text{cm}$ と実施例 1-1 よりは低いものの非常に高かった。

(比較例 1-1)

まず、化合物 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量（酸当量）が $1200 \text{ g} / \text{mol}$ であるパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例 1-1 と同様にして酸処理をし、プロトン性解離基 X をカルボン酸基とした。次いで、このパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を実施例 1-1 と同様の条件で乾燥させた。続いて、化合物 B に代えて、 $=\text{NCOH}$ 基を含まない沸点 107°C のギ酸ブチル： $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ を用意し、このギ酸ブチルにパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を室温で 1

00時間浸漬し、含浸させた。これにより表1に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。比較例1-1のプロトン伝導体についても、実施例1-1と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表1および第5図に示す。

表1および第5図に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるプロトン伝導度はそれぞれ $1.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、 $8.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ および $3.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と実施例1-1～1-4に比べて低かった。

(実施例1-1～1-4の結論)

すなわち、 =NCOH 基を有する化合物Bを含むようにすれば、優れたプロトン伝導性を得られることが分かった。また、プロトン性解離基Xは $\text{-SO}_3\text{H}$ 基でも -COOH 基でもよく、製造方法についても、上記実施の形態で説明した2種類のどちらでも優れたプロトン伝導体を得られることが分かった。更に、プロトン性解離基Xに対する化合物Bのモル比 $b/(a \times n)$ を20程度に調整した実施例1-1のプロトン伝導度が最も高く、プロトン性解離基Xに対する化合物Bのモル比を $10 \leq b/(a \times n) \leq 30$ の範囲内、更には $15 \leq b/(a \times n) \leq 25$ の範囲内とすればより好ましいことが確認された。

(実施例2-1)

まず、化合物Cとして、実施例1-1と同一のパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例1-1と同様にして酸処理をしたのち、2mol/1の水酸化リチウム水溶液中に24時間以上含浸させてイオン交換処理をし、カチオン性解離基Zを $\text{-SO}_3\text{Li}$ 基とした。このイオン交換後の膜を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して塩酸による中和滴定を行い、残存プロトン量を算出したところ、イオン交換率は90%以上であった。次いで、このイオン交換後の膜を実施例1-1と同様の条件で乾燥させたのち、実施例1-1と同様にして化合物BであるN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に浸漬し、含浸させた。これにより表2に示した組成を有するシングルイオン伝導体を得た。得られたシングルイオン伝導体についても、実施例1-1と同様にしてイオン伝導度を算出した。得られた結果を表2および第6図に示す。

表2および第6図に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるイオン伝導度はそれぞれ $7.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $3.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $1.$

$7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と非常に高かった。

(実施例 2-2)

化合物 B として N-メチルホルムアミド (MF) を用いたことを除き、他は実施例 2-1 と同様にしてシングルイオン伝導体を作製し、イオン伝導度を算出した。得られた結果を表 2 および第 6 図に示す。表 2 および第 6 図に示したように、 70°C 、 30°C および -20°C におけるイオン伝導度はそれぞれ $6.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $1.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と実施例 2-1 と同様に非常に高かった。

(比較例 2-1)

化合物 B に代えて、 =NCOH 基を含まないギ酸ブチルを用いたことを除き、他は実施例 2-1 と同様にしてシングルイオン伝導体を作製し、イオン伝導度を算出した。得られた結果を表 2 および第 6 図に示す。表 2 および第 6 図に示したように、 70°C 、 30°C および -20°C におけるイオン伝導度はそれぞれ $4.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $2.5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ および $1.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ と実施例 2-1、2-2 に比べて低かった。

(実施例 2-1、2-2 の結論)

すなわち、 =NCOH 基を有する化合物 B を含むようにすれば、シングルイオン伝導体についても、優れたイオン伝導性を得られることが分かった。

(実施例 3-1)

第 4 図に示したような電気化学キャパシタを作製した。電気化学キャパシタの作製方法については、成書 ("Electrochemical Supercapacitors" B.E. Conway 1999 年発行 Kluwer Academic / Plenum Publishers) 日本語版 電気化学キャパシタ、2001 年発行、株式会社 NTS) を参考にした。

まず、電極材料であるポリアニリン 8 g と導電助剤であるアセチレンブラック 2 g とを、パーフルオロスルホン酸系高分子化合物を 20% 溶解させたアルコール溶液 5 cm^3 に懸濁分散させて塗布剤を作製した。次いで、集電体 12 A、13 A としてカーボンシートを用意し、作製した塗布剤を集電体 12 A、13 A の上に塗布し、 100°C にて真空乾燥処理を行って電極層 12 B、13 B を形成した。これにより電極 12、13 を得た。

また、化合物Aとしてパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を用意し、 $1\text{mol}/1$ の硫酸水溶液を用いて酸処理を行い、プロトン性解離基Xをスルホン酸基としたのち、 100°C で真空乾燥させた。次いで、このパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を化合物BであるN，N-ジメチルホルムアミド溶液中に24時間浸漬し、含浸させ、プロトン伝導体を作製した。

続いて、作製したプロトン伝導体を電解質11として電極12，13の間に挟んで積層し、 110°C において1分～2分間ホットプレスを行ったのち、更にN，N-ジメチルホルムアミド溶液中に浸漬させ電気化学素子10を作製した。そののち、電気化学素子10を外装部材20の内部に収納し、電気化学キャパシタを得た。

実施例3-1に対する比較例として、電解質にN，N-ジメチルホルムアミドを用いなかったことを除き、他は実施例3-1と同様にして電気化学キャパシタを作製した。具体的には、パーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を $1\text{mol}/1$ の硫酸水溶液を用いて酸処理し、実施例3-1と同様にして作製した電極12，13の間に挟んで 110°C において1分～2分間ホットプレスを行い、更に $1\text{mol}/1$ の硫酸水溶液に浸漬させて行ったのち、外装部材の内部に収納した。表3に実施例3-1と比較例3-1との構成を比較して示す。

作製した実施例3-1および比較例3-1の電気化学キャパシタについて、 1mA の定電流充放電を行った。その結果を第7図に示す。第7図からわかるように、実施例3-1によれば、化合物Bを含まない比較例3-1に比べて、高い電圧を印加することができ、高いエネルギー密度を得られることが確認された。すなわち、 $=\text{NCOH}$ 基を有する化合物Bを含む電解質11を用いるようにすれば、エネルギー密度を向上させることができることが分かった。

(実施例3-2)

実施例3-1と同様にして第4図に示したような電気化学キャパシタを作製した。その際、電極12，13は、電極材料としてポリアニリンに変えて酸化ルテニウムを用いたことを除き、実施例3-1と同様にして作製した。また、電解質11には、実施例3-1と異なり、 $2\text{mol}/1$ のトリフルオロメタンスルホン酸をN，N-ジメチルホルムアミド溶液に溶解させたプロトン伝導体を用いた。電極12，13は、 $100\mu\text{m}$ のポリプロピレン不織布よりなるセパレータを介して積層し、それ

に電解質 11 を含浸させた。

実施例 3-2 に対する比較例 3-2 として、電解質に 1 mol/l の硫酸水溶液を用いたことを除き、実施例 3-2 と同様にして電気化学キャパシタを作製した。表 4 に実施例 3-2 と比較例 3-2 との構成を比較して示す。

作製した実施例 3-2 および比較例 3-2 の電気化学キャパシタについて、1 mA の定電流充放電を行った。その結果を第 8 図に示す。第 8 図からわかるように、実施例 3-2 によれば、実施例 3-1 と同様に、化合物 B を含まない比較例 3-2 に比べて高い電圧を印加することができ、高いエネルギー密度を得られることが確認された。すなわち、 $=\text{NCOH}$ 基を有する化合物 B を含む電解質 11 を用いるようにすれば、 $n=1$ の化合物 A を用いても、また他の電極材料を用いても、エネルギー密度を向上させることができることが分かった。

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、化合物 A、C について具体的に例を挙げて説明したが、構成成分 R1 と、この構成成分 R1 に結合したプロトン性解離基 X またはカチオン性解離基 Z とを有するものであれば、他の化合物を用いてもよい。

また、上記実施の形態および実施例では、化合物 B について具体的に例を挙げて説明したが、化学式 18 で表される構造を有するものであれば、他の化合物を用いてもよい。

更に、上記実施の形態および実施例では、本発明のプロトン伝導体およびシングルイオン伝導体の製造方法について具体的に説明したが、他の方法により製造するようにしてもよい。

以上説明したように本発明のプロトン伝導体、またはシングルイオン伝導体によれば、化学式 1 または化学式 3 で表される構造部を有する化合物と、化学式 2 または化学式 4 で表される構造を有する化合物とを含むようにしたので、化学式 2 または化学式 4 で表される構造を有する化合物の $=\text{NCOH}$ 基の作用によりプロトンまたはカチオンを解離させ、移動させることができる。よって、広い温度範囲で高いプロトン伝導性またはイオン伝導性を得ることができると共に、プロトンまたはカチオンのみを移動させることができる。また、膜などへの成形も容

易にすることができる。更に、プロトン伝導体については、保水も不要とすることができる。

特に、本発明のプロトン伝導体、またはシングリオン伝導体によれば、プロトン性解離基またはカチオン性解離基に対する化学式 2 または化学式 4 で表される構造を有する化合物のモル比を、10 以上 30 以下の範囲内とするようにすれば、プロトン伝導度またはイオン伝導度をより向上させることができる。

また、本発明のプロトン伝導体の製造方法、またはシングリオン伝導体の製造方法によれば、化学式 1 で表される構造部を有する化合物を、化学式 2 で表される構造を有する化合物あるいは化学式 2 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させるようにしたので、または、化学式 1 で表される構造部を有する化合物と、化学式 2 で表される構造を有する化合物とを溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させるようにしたので、または、化学式 3 で表される構造部を有する化合物を、化学式 4 で表される構造を有する化合物あるいは化学式 4 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させるようにしたので、または、化学式 3 で表される構造部を有する化合物と、化学式 4 で表される構造を有する化合物とを溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させるようにしたので、本発明のプロトン伝導体またはシングリオン伝導体を簡便かつ均一に製造することができる。

更に、本発明の電気化学キャパシタによれば、電解質に本発明のプロトン伝導体を用いるようにしたので、高温領域でも使用することができると共に、製造時においても高温処理を行うことができ、製造を容易とすることができる。また、高電圧を印加することも可能となり、エネルギー密度を向上させることができる。

(表 1)

| | プロトン性 解離基 X | 化合物 B | 化合物 B の導入量 | プロトン性解離基 X に対する化合物 B のモル比 (b/(a×n)) | プロトン伝導度 (×10 ⁻⁴ (S/cm)) | | |
|------------|--------------------|--------|---------------|--|---------------------------------------|------|------|
| | | | | | 70℃ | 23℃ | -20℃ |
| 実施例 1-1 | -SO ₃ H | DMF | 0.57 | 20.1 | 9.0 | 5.0 | 2.0 |
| 実施例 1-2 | -COOH | DMF+MF | 0.48 | 13.8 | 6.0 | 4.0 | 1.5 |
| 実施例 1-3 | -SO ₃ H | BF | 0.42 | 10.0 | 4.0 | 1.7 | 0.40 |
| 実施例 1-4 | -COOH | MF | 0.71 | 37.6 | 1.5 | 0.40 | 0.04 |
| 比較例 1-1 | -COOH | ギ酸ブチル | 0.38※ | 11.2※ | 0.12 | 0.08 | 0.03 |

※ ギ酸ブチルの導入量およびそのモル比を参考として示す。

(表 2)

| | カチオン性 解離基 Z | 化合物 B | 化合物 B の導入量 | カチオン性解離基 Z に対する化合物 B のモル比 (b/(c×n)) | イオン伝導度 (×10 ⁻⁵ (S/cm)) | | |
|------------|---------------------|-------|---------------|--|--------------------------------------|-------|-------|
| | | | | | 70℃ | 23℃ | -20℃ |
| 実施例 2-1 | -SO ₃ Li | DMF | 0.52 | 16.3 | 7.5 | 3.0 | 1.7 |
| 実施例 2-2 | -SO ₃ Li | MF | 0.47 | 13.2 | 6.9 | 2.8 | 1.9 |
| 比較例 2-1 | -SO ₃ Li | ギ酸ブチル | 0.40※ | 10.0※ | 0.04 | 0.025 | 0.018 |

※ ギ酸ブチルの導入量およびそのモル比を参考として示す。

(表 3)

| | 電極材料 | 電解質 | |
|---------|--------|-----------------|----------------|
| | | 化合物 A | 化合物 B |
| 実施例 3-1 | ポリアニリン | パーフルオロスルホン酸系高分子 | N,N-ジメチルホルムアミド |
| 比較例 3-1 | ポリアニリン | パーフルオロスルホン酸系高分子 | — |

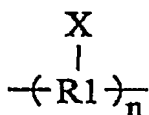
(表 4)

| | 電極材料 | 電解質 | |
|---------|---------|----------------|----------------|
| | | 化合物 A | 化合物 B |
| 実施例 3-2 | 酸化ルテニウム | トリフルオロメタンスルホン酸 | N,N-ジメチルホルムアミド |
| 比較例 3-2 | 酸化ルテニウム | 硫酸 | — |

請求の範囲

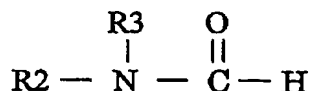
1. 化学式 1 で表される構造部を有する化合物と、
化学式 2 で表される構造を有する化合物と
を含むことを特徴とするプロトン伝導体。

(化学式 1)



(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 2)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

2. 前記化学式 2 で表される構造を有する化合物は、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルホルムアミドのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のプロトン伝導体。

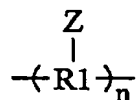
3. 前記化学式 1 で表される構造部を有する化合物のモル数を a、前記化学式 2 で表される構造を有する化合物のモル数を b とすると、前記プロトン性解離基のモル数 ($a \times n$) に対する前記化学式 2 で表される構造を有する化合物のモル数 b の比は、 $10 \leq b / (a \times n) \leq 30$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のプロトン伝導体。

4. 前記プロトン性解離基は、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基および $-\text{OH}$ 基のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のプロトン伝導体。

5. 化学式 3 で表される構造部を有する化合物と、

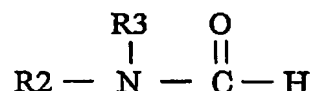
化学式 4 で表される構造を有する化合物と
を含むことを特徴とするシングルイオン伝導体。

(化学式 3)



(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 4)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

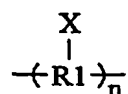
6. 前記化学式 4 で表される構造を有する化合物は、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルホルムアミドのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求の範囲第 5 項記載のシングルイオン伝導体。

7. 前記化学式 3 で表される構造部を有する化合物のモル数を c、前記化学式 4 で表される構造を有する化合物のモル数を b とすると、前記カチオン性解離基のモル数 ($c \times n$) に対する前記化学式 4 で表される構造を有する化合物のモル数 b の比は、 $10 \leq b / (c \times n) \leq 30$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 5 項記載のシングルイオン伝導体。

8. 前記カチオン性解離基は、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基および $-\text{OM}$ 基 (但し、M はリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) またはルビジウム (Rb) を表す) のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 5 項記載のシングルイオン伝導体。

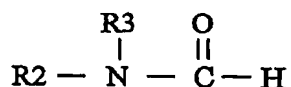
9. 化学式 5 で表される構造部を有する化合物を、化学式 6 で表される構造を有する化合物に対して、または化学式 6 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むことを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

(化学式 5)



(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

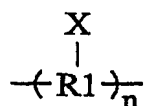
(化学式 6)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

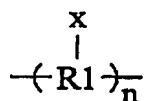
10. 化学式 7 または化学式 8 で表される構造部を有する化合物と、化学式 9 で表される構造を有する化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むことを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

(化学式 7)



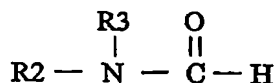
(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 8)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、x はイオン交換によりプロトン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

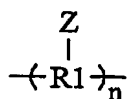
(化学式 9)



(式中、R₂ および R₃ はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

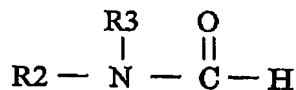
11. 化学式 10 で表される構造部を有する化合物を、化学式 11 で表される構造を有する化合物に対して、または化学式 11 で表される構造を有する化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むことを特徴とするシングルイオン伝導体の製造方法。

(化学式 10)



(式中、R₁ は炭素 (C) を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は n ≥ 1 である。)

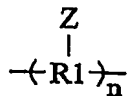
(化学式 11)



(式中、R₂ および R₃ はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

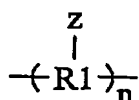
12. 化学式 12 または化学式 13 で表される構造部を有する化合物と、化学式 14 で表される構造を有する化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むことを特徴とするシングルイオン伝導体の製造方法。

(化学式 12)



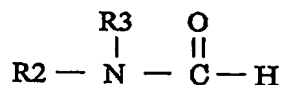
(式中、R₁ は炭素 (C) を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は n ≥ 1 である。)

(化学式 13)



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、z はイオン交換によりカチオン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 1 4)

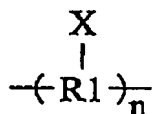


(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

1 3. 電解質を介して対向配置された一对の電極の間に静電容量を有する電気化学キャパシタであって、

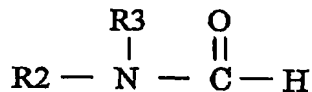
前記電解質は、化学式 1 5 で表される構造部を有する化合物と、化学式 1 6 で表される構造を有する化合物とを含むことを特徴とする電気化学キャパシタ。

(化学式 1 5)



(式中、R 1 は炭素 (C) を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n \geq 1$ である。)

(化学式 1 6)



(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

1 4. 前記化学式 1 6 で表される構造を有する化合物は、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルホルムアミドのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 3 項記載の電気化学キャパシタ。

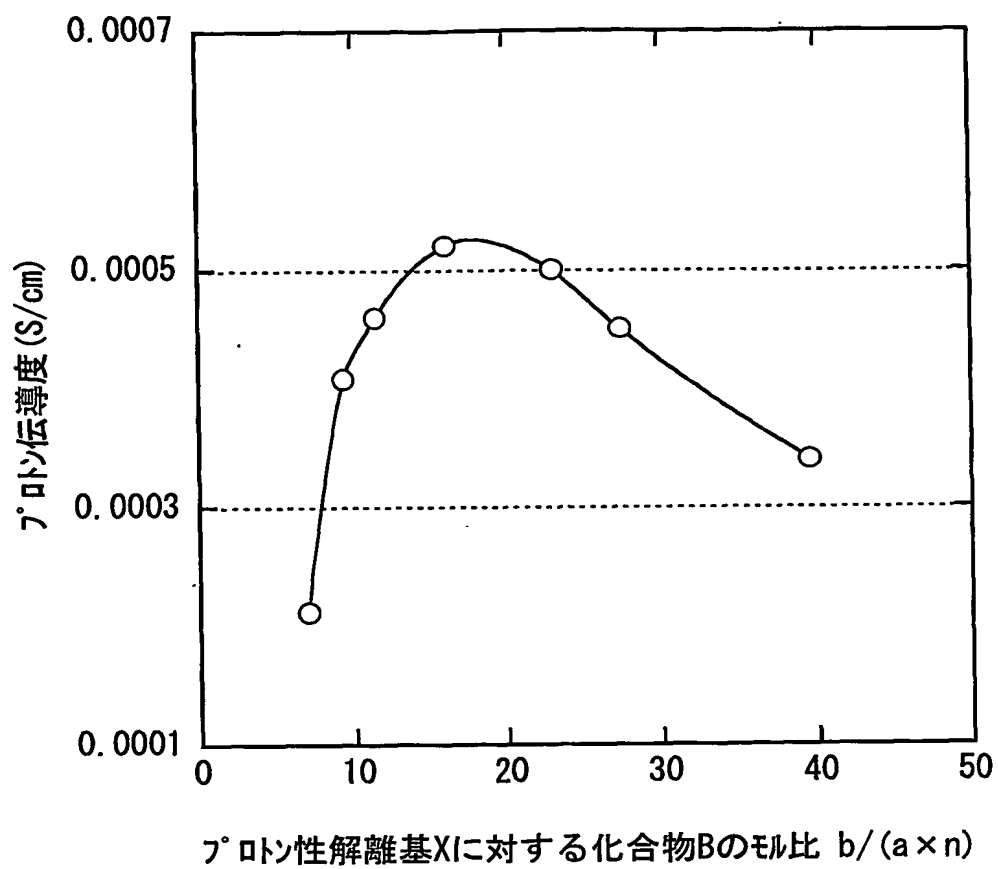
15. 前記化学式 15 で表される構造部を有する化合物のモル数を a 、前記化学式 16 で表される構造を有する化合物のモル数を b とすると、前記プロトン性解離基のモル数 ($a \times n$) に対する前記化学式 16 で表される構造を有する化合物のモル数 b の比は、 $10 \leq b / (a \times n) \leq 30$ の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の電気化学キャパシタ。

16. 前記プロトン性解離基は、 $-SO_3H$ 基、 $-COOH$ 基および $-OH$ 基のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の電気化学キャパシタ。

17. 前記一対の電極の間に、静電容量に加えて、電荷の大きさ (Δq) と電位変化の大きさ (ΔV) との導関数 $d(\Delta q) / d(\Delta V)$ で表される疑似容量を有することを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の電気化学キャパシタ。

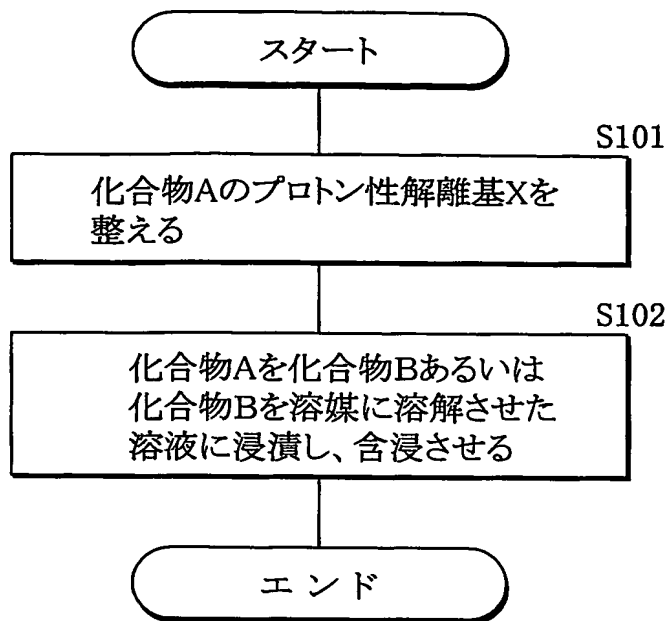
1/8

第1図



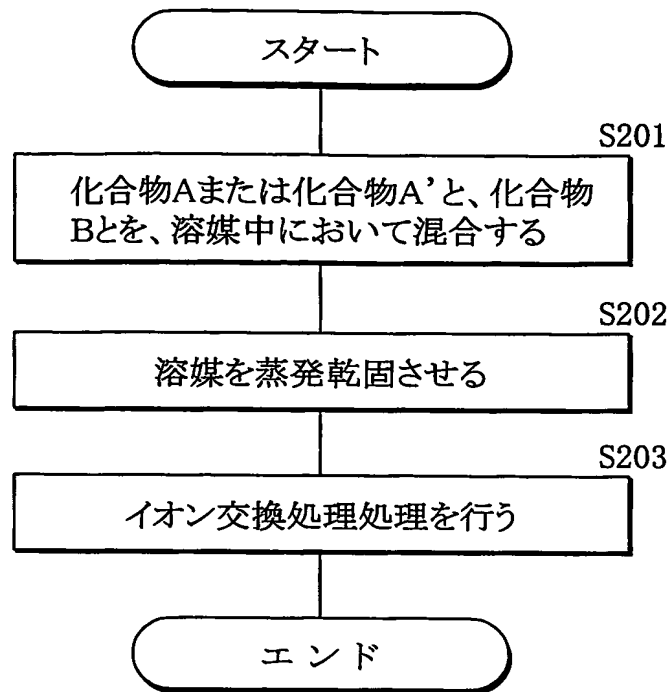
2/8

第2図

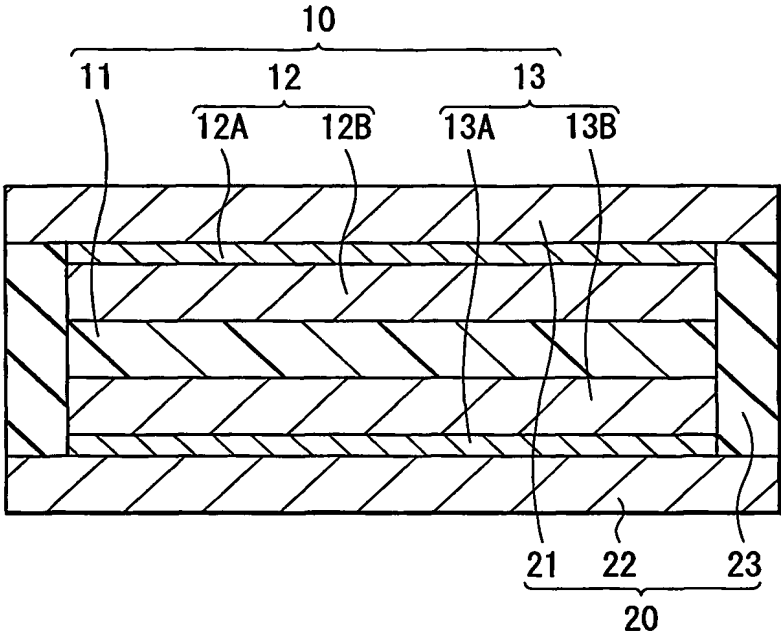


3/8

第3図

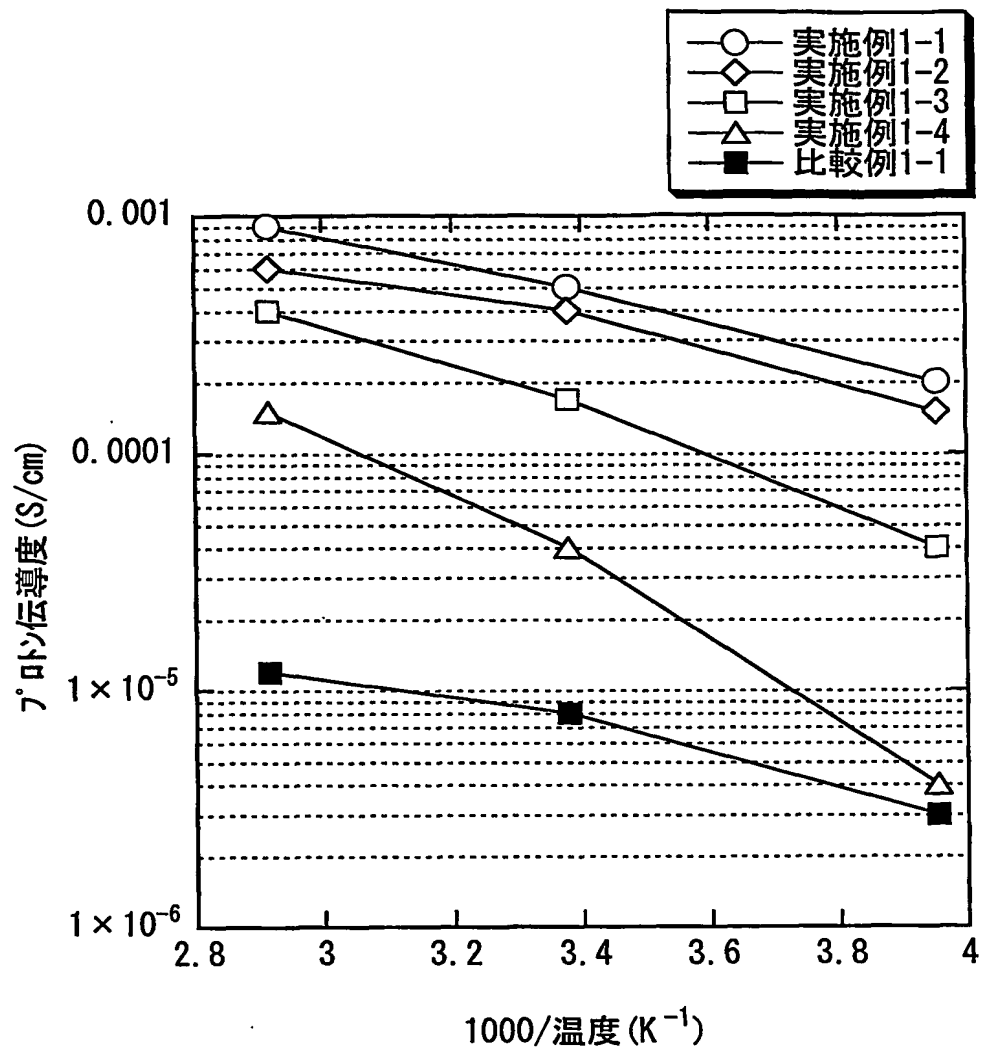


第4図

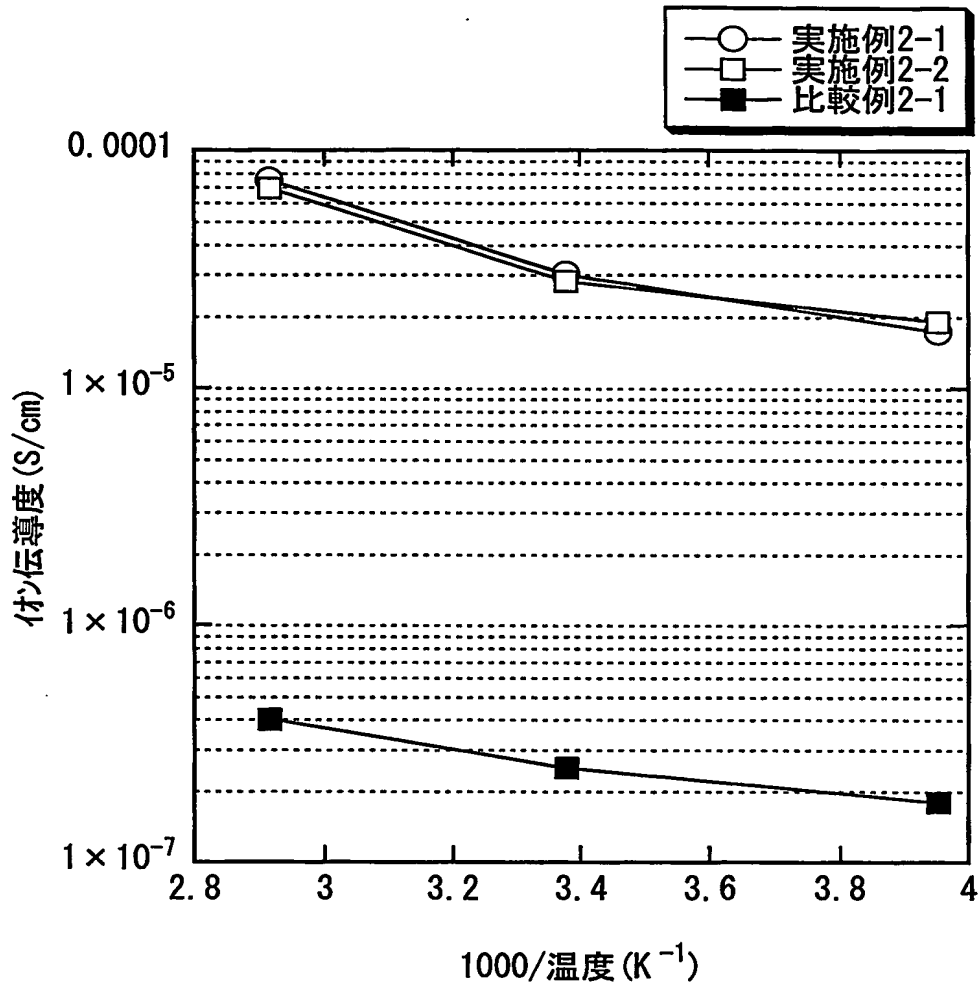


5/8

第5図

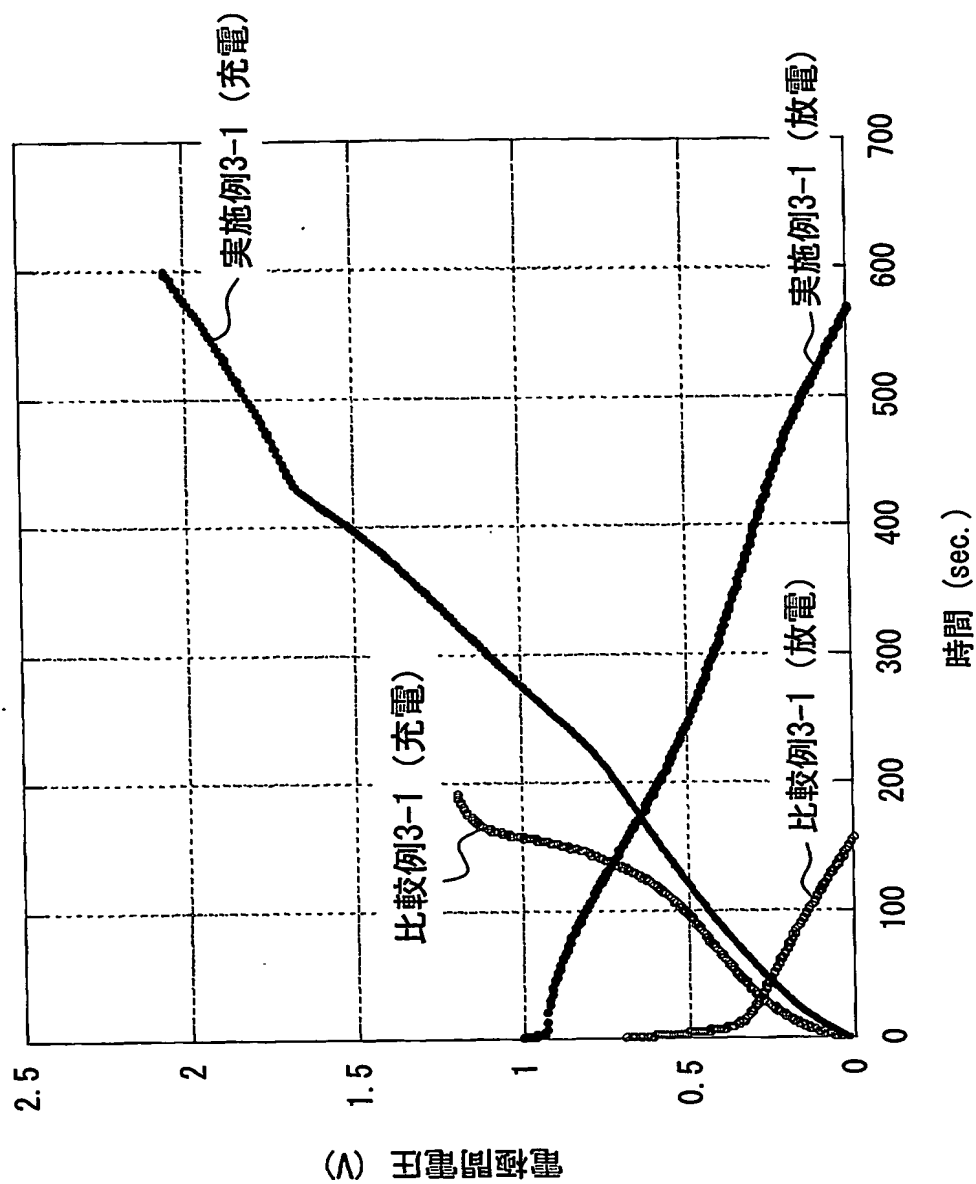


第6図



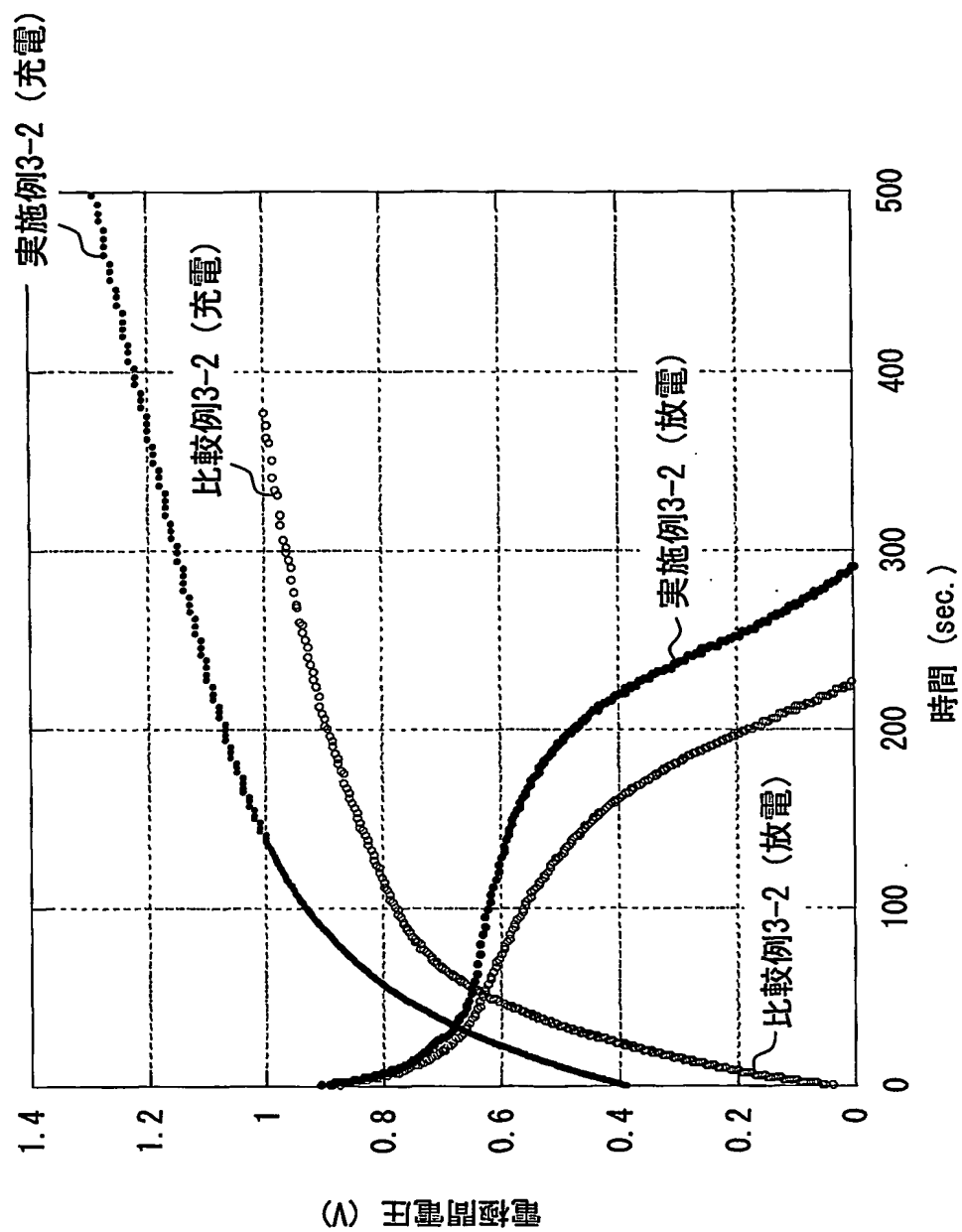
7/8

第7図



8/8

第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/JP03/14574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 Int.Cl.⁷ H01B1/06, H01B13/00, C08J5/20, C08L101:00, H01G9/035,
 H01G9/028

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int.Cl.⁷ H01B1/06, H01B13/00, C08J5/20, C08L101:00, H01G9/035,
 H01G9/028

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------------|
| X A | EP 1138712 A2 (JSR Corp.), 04 October, 2001 (04.10.01), Par. Nos. [0068] to [0070] & JP 2001-329053 A Par. Nos. [0001], [0048] to [0049] | 1-8, 10, 12-16 9, 11, 17 |
| X A | EP 1245554 A1 (JSR Corp.), 02 October, 2002 (02.10.02), Par. Nos. [0001], [0088], [0093] & JP 2002-293889 A Par. Nos. [0001], [0066], [0070] | 1-8, 10, 12-16 9, 11, 17 |
| X A | WO 01/63683 A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 30 August, 2001 (30.08.01), Page 14, line 23 to page 15, line 6 & JP 2001-236973 A Par. No. [0040] | 1-8, 10, 12 9, 11, 13-17 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 05 January, 2004 (05.01.04) | Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|------------------------------|
| X A | JP 2001-167629 A (Canon Inc.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0102], [0109], [0112] (Family: none) | 1-8, 13, 16 9-12, 17 |
| X A | JP 2001-192531 A (JSR Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0045] (Family: none) | 1-8, 10, 12-16 9, 11, 17 |
| X A | JP 2001-294706 A (Nitto Denko Corp.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0023] to [0024] (Family: none) | 1-9, 11, 13-16 10, 12, 17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/06, H01B13/00, C08J5/20, C08L101:00,
H01G9/035, H01G9/028

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B1/06, H01B13/00, C08J5/20, C08L101:00,
H01G9/035, H01G9/028

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | EP 1138712 A2 (JSR Corporation) 2001. 10. 04 [0068]-[0070] | 1-8, 10, 12-16 |
| A | & JP 2001-329053 A 【0001】、【0048】-【0049】 | 9, 11, 17 |
| X | EP 1245554 A1 (JSR Corporation) 2002. 10. 02 [0001], [0088], [0093] | 1-8, 10, 12-16 |
| A | & JP 2002-293889 A 【0001】、【0066】、【0070】 | 9, 11, 17 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 04

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之



4X 2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | WO 01/63683 A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 2001.08.30 page14 line23 - page15 line6 | 1-8, 10, 12 |
| A | & JP 2001-236973 A 【0040】 | 9, 11, 13-17 |
| X | JP 2001-167629 A (キャノン株式会社) 2001.06.22 【特許請求の範囲】、【0001】、【0102】、【0109】、 | 1-8, 13, 16 |
| A | 【0112】 (ファミリーなし) | 9-12, 17 |
| X | JP 2001-192531 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.07.17 【特許請求の範囲】、【0001】、【0045】 (ファミリーなし) | 1-8, 10, 12-16 |
| A | | 9, 11, 17 |
| X | JP 2001-294706 A (日東電工株式会社) 2001.10.23 【特許請求の範囲】、【0001】、【0023】 - 【0024】 | 1-9, 11, 13-16 |
| A | (ファミリーなし) | 10, 12, 17 |